ÜBER DIE

OXIME DER LEUKONSÄURE

UND IHRE REDUCTIONSPRODUCTE

NEBST WEITEREN BEITRÄGEN ZUR KENNTNISS

DER LEUKONAZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS ROSEMANN

AUS GLOGAU (SCHLESIEN).

GLOGAU

DRUCK VON CARL FLEMMING

1889.

ÜBER DIE

OXIME DER LEUKONSÄURE

UND IHRE REDUCTIONSPRODUCTE

NEBST WEITEREN BEITRÄGEN ZUR KENNTNISS

DER LEUKONAZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS ROSEMANN

AUS GLOGAU (SCHLESIEN).

GLOGAU

DRUCK VON CARL FLEMMING

1889.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0028

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde vom März 1888 bis März 1889 im Universitätslaboratorium zu Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Piccard für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Prof. Dr. Nietzki für die gütige Unterstützung und Anregung, die Er mir während des Verlaufs meiner Arbeit zu Theil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Vor mehr als sechs Decennien fand Gmelin[1] die Thatsache, dass ein wässriger Auszug von Kohlenoxydkalium[2] beim Eindampfen und durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs in das gelblich gefärbte Salz einer Säure übergeht, der er den Namen Krokonsäure ertheilte und für welche er die Formel: $C_{10}\ H_2\ O_{10}$ aufstellte. Von dieser Säure stellte er eine ganze Reihe von Salzen dar und beschreibt er unter anderen ein saures Kaliumsalz, dem er die Formel: $C_5\ HKO_5 + C_5\ K_2\ O_5 + 3\ H_2\ O$ ertheilte. Gleichzeitig aber sagt er in seinem Handbuch, dass er für die volle Richtigkeit dieser Formel nicht einstehen könne, da er die Substanz nur einmal in Händen gehabt und da auch nur in geringer Menge.

Spätere Untersuchungen, welche von Will[3] und Lerch[4] unternommen wurden, führten zu einer weiteren Kenntniss dieser für sich ziemlich räthselhaften Substanz, ohne jedoch irgendwie genügende Beweise für die Constitution derselben zu erbringen. Auch nach ihren Formeln sollte der Krokonsäure ein Gehalt von 10 C Atomen zukommen.

Der russische Chemiker Basarow[5], der sich gleichfalls mit derselben Materie beschäftigt hat, stellte für die Krokonsäure die hypothetische Formel $C_6\ (COOH)_4\ O_2$ auf, wonach sie also die Tetracarbonsäure des Chinons wäre.

---

[1] Gmelin, Handbuch der Chemie. 4. Aufl. V, 478.

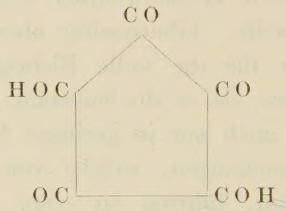
[2] Wird gewonnen bei der Kaliumbereitung, wenn überschüssige Kohle vorhanden.

[3] Ann. Chem. Pharm. 118, 177.

[4] Wiener Akademische Berichte 45, 721.

[5] Dict. de Chim. Art. Rhodizonique.

Dies war der Stand der Kenntniss über die Krokonsäure, als Nietzki in Gemeinschaft mit Benckiser[1] seine bekannten Untersuchungen über die Chinonderivate und besonders über die obengenannte Säure begann. — Zunächst gelang es genannten Forschern, die Krokonsäure durch alkalische Oxydation aus dem Tetraoxychinon $C_6 (OH)_4 O_2$ zu erhalten, sowie ferner aus einer ganzen Anzahl anderer sechsfach substituirter Benzolderivate, von welchen ich hier nur das Diimidodioxychinon und das Nitroamidotetraoxybenzol anführen will. — Nietzki und Benckiser gaben nun der Krokonsäure, entgegen früheren Forschern, die derselben stets einen Gehalt von 10 C Atomen zugeschrieben hatten, die Formel: $C_5 O_5 H_2$ und nahmen in derselben eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffe an, sodass also die Säure, wenn man von der Stellung der Hydroxylgruppen absieht, für die aber verschiedene Gründe die Metastellung wahrscheinlich machen, folgendermassen constituirt ist:



Diese Formel wurde von genannten Forschern durch eine ganze Reihe interessanter Untersuchungen begründet. Gemäss obiger Formel müsste die Krokonsäure ein Chinonderivat sein. Dies zeigt sich auch in der That durch ihre gelbe Färbung und durch ihre Eigenschaft, mit Anilinsalzen unter Bildung roth gefärbter Anilide zu reagiren. Dass sie zweibasisch ist, wurde durch die Bildung des Kali-Natronsalzes bewiesen und, dass ferner noch ein Sauerstoffatom im Molekül vorhanden, ist bewiesen durch die Fähigkeit der Säure, mit Phenylhydrazin ein Hydrazid von der Formel $C_5 (OH)_2 O_2 (N_2 C_6 H_6)$ zu bilden.

Schon Gmelin beobachtete bei der Oxydation der Krokon-

[1] Berl. Berichte 18, 499; 18, 1833.

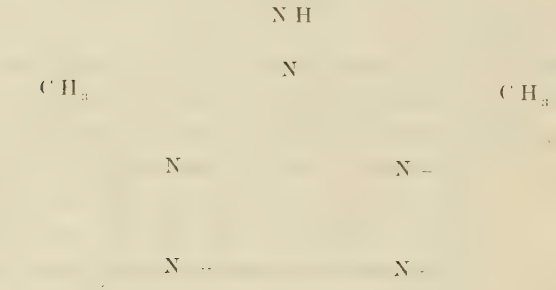
säure mittelst Salpetersäure die Bildung eines farblosen Körpers, der später Will und Lerch ein Gegenstand ihrer Untersuchungen bildete, und beschrieben sie denselben als eine gummiartige, eintrocknende Masse.

Will gab dem Körper auch bereits einen Namen und nannte ihn seiner Farblosigkeit wegen Leukonsäure. Eben diesen Körper erhielten Nietzki und Benckiser in Gestalt eines schön krystallisirten Productes und erwies sich dasselbe nach genauerer Untersuchung aus der Krokonsäure durch Austritt der beiden Hydroxylwasserstoffe entstanden. Die Verbindung hatte also die Formel: $C_5\ O_5$ (+ $4\ H_2\ O$) und war daher nach der Bayer'schen Nomenclatur als ein Pentaketopentamethylen anzusprechen.

Gemäss seiner Constitution zeigt der Körper grosse Analogien mit dem Trichinoyl $C_6\ O_6 + 8\,H_2\,O$.

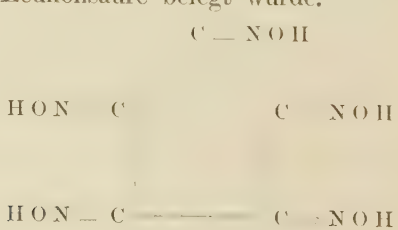
Von der Krokonsäure sowohl, als von der Leukonsäure wurde nun von genannten Forschern eine mannigfaltige Reihe von Derivaten dargestellt, von welchen ich nur die Azine und die Oxime erwähnen möchte, da gerade sie besonders dazu beitrugen, die Constitution der beiden Säuren aufzuklären. — Waren sie in der That so constituirt, wie oben beschrieben, so mussten sie, wie Hinsberg zuerst gezeigt hat, mit O Diaminen unter Bildung von »Azinen« reagiren, indem der Sauerstoff der Carbonylgruppen mit den Amidwasserstoffen als Wasser austrat. Diese Erwartungen wurden nun auch aufs beste bestätigt, und erhielt man aus der Krokonsäure, gemäss ihrer drei Ketonsauerstoffe mit o. Toluylendiamin Sulfat ein Monazin von der Formel: $C_5\ (O\,H)_2\ O\ (N_2\,C_6\,H_3\ [C\,H_3])$ und aus der Leukonsäure, dem Derivate des Pentaketopentamethylens dementsprechend ein Diazin:

In letzterer Verbindung musste nun auch noch ein Ketonsauerstoff vorhanden sein, was auch darin seine Bestätigung fand, dass dieselbe mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazides reagirte, das im Molekül vier geschlossene Kerne enthält und folgende Constitution besitzt:



Der Körper war also das Hydrazid des Leukonditoluylenazins.

Lässt man auf die wässrige Lösung der Leukonsäure oder eines krokonsauren Salzes Hydroxylamin Chlorhydrat einwirken, so erhält man einen Niederschlag verschiedener Oxime, aus welchem Nietzki und Benckiser durch Lösen in verd. Alkali und Fällen mit Kohlensäure eine Verbindung erhielten, die an jedem der 5 C Atome des Krokonsäureringes eine Oximgruppe gebunden enthielt und das daher mit dem Namen Pentoxim der Leukonsäure belegt wurde.



Gleichzeitig mit diesem Product bildete sich aber stets ein Körper, dessen Analyse zwar für die Formel $C_5 H_6 O_5 N_4$ sprach, von dem es aber damals unentschieden blieb, ob derselbe ein Gemisch von Pentoxim mit Trioxim, oder ein einheitlicher Körper sei.

In vorliegender Arbeit wurde nun einerseits versucht, über die Constitution dieses Körpers Aufklärung zu verschaffen, andererseits beabsichtigte ich das Pentoxim sowohl, wie das letztgenannte Product der Reduction zu unterwerfen, wobei dieselben, wie Goldschmidt zuerst gezeigt hat, die Isonitroso- oder wie man sie auch kurzweg nennt, die Oximgruppe N O H gegen die Amidogruppe NH_2 austauschen mussten.

Als dritte Aufgabe behielt ich mir dann noch vor, einige neue Derivate der Leukonsäure darzustellen, wobei ich mir als Ausgangsproduct das Hydrazid und das Tolylenazin der Krokonsäure wählte.

I.

Tetroxim der Leukonsäure.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, bildet sich bei Behandlung der Krokonsäure oder Leukonsäure mit Hydroxylamin neben dem Pentoxim ein Körper, über dessen Constitution damals nicht genügende Aufklärung gebracht werden konnte.

Besonders blieb es unentschieden, ob das Product überhaupt nur ein Gemisch oder ein einheitlicher Körper sei. — Durch die hier zu beschreibenden Versuche wird nun letztere Annahme bestätigt. – Zur Darstellung der Oxime schlug ich folgenden Weg ein:

30 gr. wasserfreien krokonsauren Kalis wurden portionsweise in 45 gr. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,39, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, eingetragen. — Die so erhaltene farblose Leukonsäurelösung wird mit Wasser zum halben Liter aufgefüllt und unter Zusatz von 160 gr. salzsauren Hydroxylamins erst einige Stunden auf 40 bis 50° C. und schliesslich noch einen halben Tag auf ziemlich volle Wasserbadtemperatur erhitzt. — Die in Gestalt eines schön gelben Niederschlages ausfallenden Oxime werden in der schon von Nietzki und Benckiser[1] angegebenen Weise durch Auflösen in kohlensaurem Alkali und Fällen mit Kohlensäure getrennt. Es scheidet sich hierbei das Pentoxim vollständig ab und kann durch Waschen mit Wasser und nochmaliges Lösen und Ausfällen rein erhalten werden, während das zweite Oxim aus der Mutterlauge durch Salzsäure ausgefällt wird. Dasselbe wurde nun in kohlensaurem Alkali gelöst und nochmals Kohlensäure eingeleitet, wobei noch etwas Pentoxim aus-

[1] Berl. Ber. 19, 293.

fällt, was abfiltrirt wird. Versetzt man dann die Mutterlauge mit Kochsalz, so scheiden sich schöne rothgelbe Nadeln eines Natriumsalzes aus, das durch mehrfach wiederholtes Auflösen in möglichst wenig Wasser und Aussalzen gereinigt wurde. — Aus dem reinen Salz wird dann mit Salzsäure die freie Verbindung gefällt, die mit Wasser auf Chlorreaction ausgewaschen wird. — Die Analysen dieses Körpers lieferten anfänglich Zahlen, welche für die früher angenommene Formel $C_5H_6N_4O_5$ sprachen. Dieser Körper konnte ein Tetroxim der Krokonsäure sein, wenn man eine Umlagerung des Hydroxyls in Ketonsauerstoff annimmt, ähnlich wie dies v. Bayer bei der Bildung des Phloroglucinoxims gethan hat. — Diese Annahme aber lässt sich wieder mit der ganzen Darstellungsweise des Körpers nicht in Einklang bringen, besonders wenn man in Betracht zieht, dass die Krokonsäure vor der Behandlung mit Hydroxylamin zunächst zu Leukonsäure oxydirt wurde und das Hydroxylamin dann nur bei Anwesenheit überschüssiger Salpetersäure einwirken konnte. – Ferner wurde ja derselbe Körper früher aus Krokonsäure und Hydroxylamin direct gewonnen, was ja doch deutlich genug für die Oxydationsfähigkeit des Hydroxylamins in saurer Lösung spricht, also eine hier bewirkte Reduction recht unwahrscheinlich macht.

Bei weitem richtiger war es also, den Körper für das Tetroxim der Leukonsäure $C_5(NOH)_4O$ zu halten.

Nun wurde aber später mit einem besonders gut gereinigten Product eine Bestimmung ausgeführt, die für die letztere Annahme sprach. Man fand nämlich 2,7 % Wasserstoff, was auf das Oxim der Leukonsäure bezogen, um 0,7 % zu viel wäre, dagegen für das der Krokonsäure um 0,26 % zu wenig. — Da der Körper wegen seiner Eigenschaft, bei höherer Temperatur zu verpuffen, stets nur mit Bleichromat verbrannt werden konnte, wobei ja der Wasserstoff zu hoch gefunden wird, so dürfte immer demselben doch wohl die wasserstoffärmere Formel zukommen und das Product also als das »Tetroxim der Leukonsäure« aufzufassen sein, und neige ich mich der Annahme hin, dass die Differenz im Wasserstoff wohl auf eine schwer zu entfernende Verunreinigung zurückzuführen ist.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,1542 gr. Substanz gaben 0,1687 gr. CO_2,

0,2082 „ „ „ 0,0508 „ H_2O.

0,1969 „ „ „ bei 743,8 mm Barometer und 18° C. 47,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden	
für	$C_5H_6N_4O_3$,	$C_5H_4N_4O_5$	I.	II.
C	29,70	30,00	29,83	— %
H	2,96	2,00	2,70	— „
N	27,72	28,00	—	27,85 „

Das Tetroxim der Leukonsäure ist dem Pentoxim sehr ähnlich, es verpufft auch wie dieses gegen 150° C. — Schlemmt man dasselbe mit wässriger Hydroxylaminlösung an und erwärmt auf dem Wasserbade, so gelingt es, dasselbe zum grössten Theil in Pentoxim überzuführen.

Das Natronsalz, mit Hülfe dessen die Reindarstellung der Substanz ausgeführt wurde, zeichnet sich durch grosse Wasserlöslichkeit aus. Aus seiner wässrigen Lösung ist es sowohl durch Chlornatrium, als auch durch Alkohol fällbar. Die mit diesem Salz ausgeführten Analysen ergaben keine ganz exacten Werthe, jedoch stimmten die erhaltenen Zahlen ziemlich mit der Formel $C_5H_2N_4O_5Na_2$ überein. — Vermuthlich bilden sich hier mehrere Salze zugleich; auch muss der Umstand in Betracht gezogen werden, dass das Salz nur schwierig von noch anhaftendem Chlornatrium zu befreien war. Durch Fällen mit Silberlösung wurde ein Silbersalz erhalten in Gestalt eines braunen, krystallinischen Niederschlages, und zeigte eine Silberbestimmung, dass hier zwei Atome Silber in die Verbindung eingetreten waren,

0,1594 gr. Substanz lieferten 0,1034 gr. AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_5N_4O_5H_2Ag_2$	
Ag 50,00 %	49,61 %

Durch Einwirkung von Essigsäureanhyd. auf das Tetroxim bildet sich ein schmieriges Oel, aus dem eine gut characterisirte Verbindung nicht erhalten werden konnte; doch gelang dasselbe beim Pentoxim.

Ich verfuhr dabei so, dass ich das feingeriebene Oxim mit der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhyd. anschlemmte und die Masse unter stetem Zerrühren während 3—4 Stunden auf 30—40° C. erwärmte. Das Oxim löst sich hierbei nach und nach und gleichzeitig scheiden sich milchweisse Nadeln aus.

Man darf nicht länger, als bis zu der angegebenen Zeit die Reaction vor sich gehen lassen, sondern muss dann sogleich in Wasser giessen. — In der Masse findet sich immer noch unverändertes Oxim vor. Man filtrirt ab, trocknet gut und krystallisirt aus Benzol um, woraus es in feinen Nadeln erhalten wird.

Auch aus Chloroform konnte die Verbindung krystallisirt erhalten werden, doch wurde dieses Lösungsmittel nicht angewandt, da die daraus krystallisirende Substanz chloroformhaltig war. — Da der Körper sich bei 100° C. zersetzt, so konnte er nur bei 40—50° C. getrocknet werden.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,1346 gr. lieferten 0,1942 gr. CO_2 und 0,0472 gr. Wasser,
0,0766 gr. „ bei 22° C. und 732,3 mm Bar. 12,2 ccm Stickstoff.

Berechnet auf die Formel: $C_5NOH(NOC_2H_3O)_4 + H_2O$.

	Berechnet für: $C_{13}H_{15}N_5O_{10}$	Gefunden: I.	II.
C	38,90	39,34	— %
H	3,61	3,89	— „
O	17,45	—	17,83 „

Da die Substanz aus Benzol krystallisirt wurde, so dürfte die Annahme von Krystallwasser nicht recht gerechtfertigt erscheinen, dagegen dürfte hier eine Hydratbildung vorliegen, wie sie beispielsweise bei der Leukonsäure stattfindet. — Erwärmt man den Körper mit Wasser oder Alkohol, so erleidet er unter Gelbfärbung Zersetzung.

II.

Pentamido-Pentol.

Schon vor mehreren Jahren wurden Versuche zur Reduction der Isonitrosogruppen des Pentoxims angestellt; dieselben scheiterten jedoch einerseits an den Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verknüpft war, und andererseits an der grossen Zersetzlichkeit der entstehenden Producte.

Durch die von Nef aufgefundene bequeme Methode zur Darstellung der Nitranilsäure ist das erstere Hinderniss einigermassen beseitigt worden.

In eine Lösung von 100 gr. Zinnchlorür in 200 gr. concentrirter Salzsäure trägt man sehr allmählig und in kleinen Portionen 10—12 gr. noch feuchtes Leukonpentoxim unter sorgfältigem Umrühren ein und hat man hierbei streng darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Das Oxim geht alsdann zunächst mit hellrother Farbe in Lösung und es scheiden sich nach und nach kleine farblose Nadeln eines Zinndoppelsalzes aus, während gleichzeitig die Färbung der Flüssigkeit mehr und mehr abnimmt. Man setzt nun nach beendetem Eintragen noch circa 100 gr. concentrirte Salzsäure zu und lässt 24 Stunden stehen.

Weicht man in etwas von dem beschriebenen Verfahren ab, sei es, dass man grössere Portionen, als die angegebene verarbeitet, oder sei es, dass man durch zu schnelles Eintragen die Temperatur über 40° C. steigen lässt, so tritt eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein, die nach den gemachten Erfahrungen stets den Verlust der ganzen Substanz nach sich zieht.

Das Zinndoppelsalz nun wird wegen der grossen Löslich-

keit des Amins, das auch ebenso eine grosse Empfindlichkeit gegen jede Temperaturerhöhung zeigt, in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. — In die nun von Schwefelzinn befreite concentrirte Lösung leitet man vorsichtig und unter starker Kühlung Salzsäuregas ein. Es fällt hierdurch das Chlorhydrat in farblosen Blättchen oder Täfelchen aus. Beim Einleiten der Salzsäure muss durchaus eine Uebersättigung vermieden werden, da sich sonst alsbald die Lösung gelblich färbt und das Amin sich vollständig zersetzt.

Das erhaltene Salz ist, wie bereits oben angedeutet, ausserordentlich leicht in kaltem Wasser löslich. Durch Salzsäure ist es daraus wieder fällbar, jedoch nicht, oder wenigstens ganz unvollständig, wenn die angewandte Wassermenge nur einigermassen bedeutend war im Verhältniss zur Substanz. Es musste daher beim Umkrystallisiren dieser Umstand besonders berücksichtigt werden. Das trockne Salz sowohl, wie seine wässrige Lösung zersetzt sich schnell unter Schwärzung. Alkali zersetzt die Lösung unter Entwickelung von Ammoniak. Zur Analyse konnte die Substanz daher nur über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Resultate der Analyse ergaben die Formel:

$$C_5 H_{17} N_5 O Cl_4.$$

0,2409 gr. lieferten 0,1751 gr. Kohlensäure,
0,2183 gr. „ 0,1118 gr. Wasser,
0,2028 gr. gaben bei 22° C. und 738 mm Bar. 41,9 ccm Stickstoff,
0,2692 gr. „ 0,5148 gr. Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C 19,67	19,82	—	—	—	—	—	%
H 5,57	5,69	—	—	—	—	—	„
N 22,91	—	23,32	23,00	23,43	—	—	„
Cl 46,56	—	—	—	—	46,38	46,60	„

Diese Molekularformel liess zwei Möglichkeiten zu. Es konnte hier sowohl ein Tetramidoisonitrosopentamethylen von der Formel $C_5 H_4 (NH_2)_4 NOH (HCl)_4$ vorliegen, das durch Reduction von nur vier Oximgruppen entstanden gedacht werden konnte, oder es hatte sich hier ein viersäuriges Salz des Pentamidopentols gebildet. — Diese letztre Annahme erwies

sich aber späterhin als die richtige, ganz abgesehen davon, dass schon die gänzliche Farblosigkeit des Körpers nicht gerade für das Vorhandensein einer Oximgruppe sprach. Mit mehr Wahrscheinlichkeit konnte ich letztere Formel aufrecht erhalten, nachdem es sich gezeigt hatte, dass weitere Reductionsversuche mit dem Körper erfolglos blieben.

Bewiesen aber dürfte seine Constitution wohl durch den Umstand sein, dass es gelang, durch Zusatz von Schwefelsäure zur wässrigen Lösung seines salzsauren Salzes ein $2^1/_2$säuriges Sulfat zu erhalten, woraus die fünfsäurige Natur der Base genügend erhellt. Löst man das viersäurige salzsaure Salz in Wasser und fügt dann Alkohol und Aether zu, so fällt ein anderes Salz aus, das in ebenfalls farblosen Nadeln krystallisirt.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1064 gr. gaben bei 738,2 mm Bar. und 27 ° C. 26,3 ccm Stickstoff,

0,2413 gr. Substanz gaben 0,3914 gr. Chlorsilber,

0,1568 gr. „ „ 22,67 % C und 6,10 % H

und führte zu folgender Formel:

$$C_5\,H\,(N\,H_2)_5\,(H\,Cl)_3\,,\,H_2\,O.$$

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	
C	22,35	22,67	—	—	%
H	5,88	6,10	—	—	„
N	26,07	—	26,45	—	„
Cl	38,66	—	—	38,70	„

Das dreisäurige Salz färbt sich ebenso wie das viersäurige beim Liegen an der Luft grau. Versetzt man die wässrige Lösung eines der Chlorhydrate mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und darnach mit Weingeist, so scheiden sich farblose schimmernde Blättchen eines Sulfats aus. Die Analyse führte zu dem normalen Sulfat von der Formel:

$$(C_5\,H_{11}\,N_5)_2\,(H_2\,S\,O_4)_5\,+\,2\,H_2\,O.$$

0,2602 gr. Substanz gaben 0,1358 gr. Kohlensäure und 0,1134 gr. Wasser,

0,2261 gr. Substanz gaben 0,3252 gr. $Ba\,S\,O_4$,

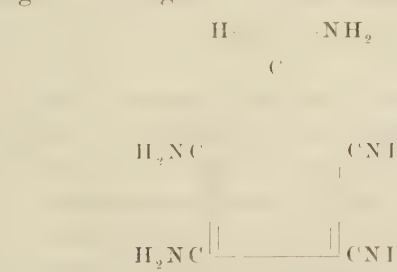
0,2096 gr. gaben bei 20° C. und 739 mm Bar. 31,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:		Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	
C	14,85	14,46	14,37	—	—	%
H	4,45	4,84	4,79	—	—	„
N	17,32	—	—	17,31	—	„
H_2SO_4	60,64	—	—	—	60,49	„

Auch dieses Salz zeichnet sich durch die leichte Löslichkeit in Wasser aus; in Alkohol ist es schwer löslich. Es ist etwas beständiger, als die Chlorhydrate. Platinchlorid erzeugt in den Lösungen der Chlorhydrate keine Fällung. Beim Eindunsten jedoch scheiden sich Krystalle eines Platindoppelsalzes aus, die aber sehr leicht zersetzlich sind und die daher einer Analyse nicht unterzogen werden konnten. Aus den hier mitgetheilten Analysen der Salze der Base, deren Darstellung selbst nicht möglich war, ergiebt sich für dieselbe die Zusammensetzung $C_5H_{13}N_5O$ oder $C_5H_{11}N_5 + H_2O$.

Schliesst man sich der Auffassung an, dass das Leukonsäurepentoxim ein fünffaches Isonitrosoderivat des Pentamethylens sei, so wäre man zu der Annahme berechtigt, dass hier auch bei der Reduction ein Pentamidoderivat desselben Kohlenwasserstoffs entstünde, welches dann die Formel $C_5H_5(NH_2)_5$ haben müsste.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen nun haben aber auf das Derivat eines um vier Wasserstoffatome ärmeren Kohlenwasserstoffs »C_5H_6« hingeführt, welchen wir nach der Analogie mit dem Benzol »Pentol« nennen wollen. — Es muss nun seinem Amidoderivat, dem Pentamido-Pentol, daher nothwendigerweise folgende Constitutionsformel zukommen:



Das Pentamin besitzt eine ziemlich grosse Reactionsfähig-

keit, welche aber dadurch wesentlich beeinträchtigt wird, dass dasselbe schon bei gelindem Erwärmen sich zersetzt. Wie die Versuche ergaben, reagirt es mit Doppelketonen und Chinonen unter Bildung von Azinen, und erhielt ich Producte mit Benzil, Trichinoyl, Rhodizonsäure, Leukonsäure, Diacetyl und Krokonsäure. Leider aber waren die entstehenden Körper, welche sich alle durch eine dunkle Färbung auszeichneten, theils sehr zersetzlich, theils in allen bekannten Lösungsmitteln vollkommen unlöslich, so dass es nur gelang, mit beiden letztgenannten Körpern gut characterisirte Verbindungen zu erhalten.

Azin des Pentamido-Pentols mit Diacetyl.

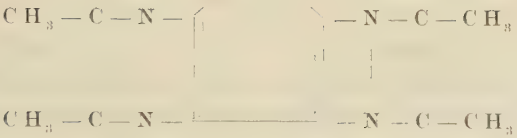
Fügt man zu der wässrigen, mit der berechneten Menge essigsauren Natrons versetzten Lösung des Amins Diacetyl, so färbt sich die Lösung dunkel und nach längerem Stehen krystallisiren feine dunkle, fächerförmig gruppirte Nadeln aus, welche einen grünen Schimmer besitzen und im durchfallenden Lichte violett erscheinen. In viel Alkohol ist der Körper mit hell violetter Farbe löslich; die concentrirte Lösung dagegen ist dunkelbraunroth gefärbt. Die Verbindung wurde zur Analyse aus Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet, da sie bei 100° C. etwas zersetzlich ist.

Die Verbindung ergab, im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Resultate:

0,1546 gr. Substanz lieferten 0,3548 gr. Kohlensäure und 0,785 gr. Wasser,

0,1000 gr. gaben bei 21° C. und 748 mm Bar. 24,1 ccm Stickstoff.

Es zeigte sich hier, dass zwei Moleküle Diacetyl auf ein Molekül des Pentamins unter Austritt von vier Molekülen Wasser eingewirkt hatten. Der etwas zu niedrig gefundene Wasserstoff liess auf eine gleichzeitig stattgefundene Oxydation schliessen, und passen sich die erhaltenen Zahlen am besten der Formel: $C_{13}H_{13}N_5 + {}^1/_2 H_2O$ an. — Es wäre also ein Azin von folgender Constitution entstanden:



Dasselbe ist in Schwefelsäure mit schöner blauer Farbe löslich. Erwärmt man die Mutterlauge auf dem Wasserbade, so fällt ein röthlich violetter Niederschlag aus, der sich nicht in Alkohol löst und der das entsprechende Monazin darstellt.

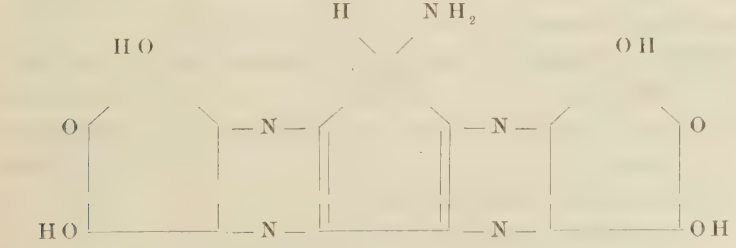
Azin des Pentamins mit Krokonsäure.

Dasselbe lässt sich in Gestalt eines gelbbraunen Niederschlages erhalten, wenn man eine Lösung von salzsaurem Pentamin zu einer wässrigen Lösung von der doppelten Menge krokonsauren Kalis zufügt. Der erhaltene Körper ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich beim Erhitzen auf 80 bis 100° unter Schwärzung. Derselbe wurde daher nur im Exsiccator getrocknet und ergab die Analyse nachstehende Zahlen:

0,1629 gr. Substanz gaben 0,2890 gr. Kohlensäure und 0,0395 gr. Wasser,

0,1338 gr. lieferten bei 19° und 739,1 mm Bar. 21,1 ccm Stickstoff.

Obwohl hier der Kohlenstoff etwas zu niedrige Werthe ergab, so zeigte sich doch ganz unzweifelhaft, dass zwei Krokonmoleküle auf ein Molekül des Amins reagirt hatten und ein Azin von der Formel:



entstanden war.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{15}H_7N_5O_6 + H_2O$		I.	II.
C	48,51	47,75	— %
H	2,43	2,69	„
N	18,86	—	18,87 „

Die Ueberführung des Pentamido-Pentols in Krokonsäure oder Leukonsäure, um hierdurch eine Zusammengehörigkeit zu diesen Körpern zu beweisen, ist bis jetzt nicht gelungen. Behandelt man die Aminsalze mit salpetriger Säure, so erleiden sie sofort unter Stickstoffentwicklung eine gänzliche Zersetzung.

Tetramidooxypentol.

Entsprechend dem Pentamin, das durch Reduction des Leukonpentoxims erhalten wurde, gelang es mir auch, aus dem Tetroxim ein analoges Amidoderivat darzustellen. Man reducirt hier auf ganz ähnliche Weise, nur wendet man etwas weniger Zinnchlorür, aber mehr Salzsäure an. Die Ausbeuten hierbei sind noch geringer, als bei dem Pentamin, da das Zinndoppelsalz des Tetramins noch leichter löslich ist, als das des erstgenannten Körpers. Die Zersetzung des Zinnsalzes wurde ebenso ausgeführt wie beim Pentamin und krystallisiren beim Einleiten von Salzsäure in die entzinnte Lösung farblose Octaederchen des Chlorhydrats. — Dieses Salz wurde zur Analyse aus Wasser und nachherigem Zusatz von Alkohol und Salzsäure umkrystallisirt, dann wieder in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure als Sulfat gefällt, da letzteres Salz beständiger und weniger leicht löslich ist. Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet, da auch sie sich bei höherer Temperatur zersetzt.

0,1904 gr. lieferten 0,1164 gr. Kohlensäure und 0,0819 gr. Wasser,

0,1385 gr. gaben bei 18 ° und 733,6 mm Bar. 22,0 ccm Stickstoff,

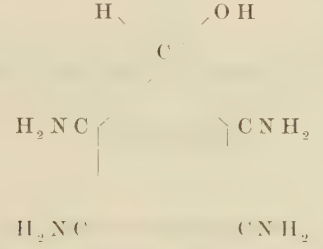
0,1385 gr. gaben 0,1920 gr. $BaSO_4$.

Es entspricht dies der Formel:

$$C_5H(OH)(NH_2)_4(H_2SO_4)_2 + H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	
C	16,85	16,67	—	—	%
H	4,49	4,77	—	—	„
N	15,72	—	15,90	—	„
H_2SO_4	55,00	—	—	55,01	„

Der Körper ist also das viersäurige Salz des Tetramidooxypentols:



Das salzsaure Salz, mit welchem eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt wurde, gab folgende Resultate:
0,1243 gr. Substanz lieferten bei 21° C und 746,4 mm Bar. 24,3 ccm Stickstoff,
0,1842 gr. Substanz gaben 0,3146 gr. Ag Cl. — Die Analysen wiesen auf ein Salz mit 3 H Cl hin.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_5H(OH)(NH_2)_4(HCl)_3$		I.	II.	
Cl	42,34	41,80		%
N	22,26		22,40	„

Da die Darstellung und Reinigung der Tetraminsalze eine so überaus mühsame und viel Zeit und Material raubende war, so wurde eine weitere Untersuchung dieses Körpers fallen gelassen. Waren doch überhaupt zur Darstellung dieser Amine über 600 gr. krokonsauren Kalis erforderlich. Tetramin und Pentamin verhalten sich ähnlich. Mit Krokonsäure giebt das Tetramidooxypentol ein rothgefärbtes Azin. — Beim Erhitzen zersetzt es sich ebenfalls unter Schwärzung, doch ist es etwas mehr beständig, als das Pentamin.

III.

Ueber einige neue Azinverbindungen der Leukonsäure.

Schon Nietzki und Benckiser[1] erhielten durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf die wässrige Lösung eines krokonsauren Salzes eine Verbindung, die sich als ein Hydrazid der Krokonsäure erwies und die Formel $C_5 H_2 O_4 (N_2 C_6 H_6)$ besitzt. Diesen Körper, welcher in schönen rothen Krystallblättchen aus Alkohol krystallisirt, versuchte ich nun der Oxydation zu unterwerfen.

Es war hier anzunehmen, dass seine beiden Hydroxylgruppen in Chinonsauerstoffe übergeführt würden, derselbe also in ein Derivat der Leukonsäure überginge.

Zu diesem Zwecke trug ich 8 gr. des Krokonsäurehydrazids portionsweise in 30 gr. concentrirte, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure ein. Die Substanz löste sich leicht auf, und es fiel bald ein reichlicher Niederschlag von schönen gelben Nadeln aus. Man lässt dann noch einige Stunden stehen, fügt Wasser hinzu, filtrirt ab und wäscht mit Wasser gut aus. Die Substanz über Schwefelsäure getrocknet ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1654 gr. Substanz lieferten 0,3006 gr. Kohlensäure und 0,0588 gr. Wasser,

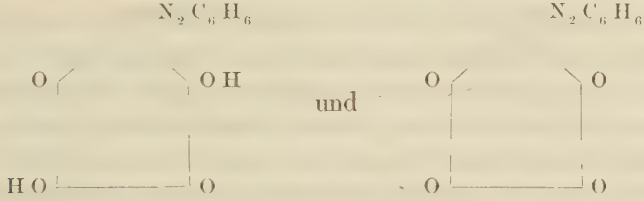
0,1398 gr. lieferten bei 17° und 727,3 mm Bar. 13,4 ccm Stickstoff.

[1] Berl. Ber. 19, 775.

Berechnet auf die Formel $C_{11}O_4H_6N_2 + 2H_2O$.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C 49,62	49,56	—	%
H 3,76	3,88	—	„
N 10,52	—	10,84	„

Es zeigte sich also hier, dass beide Hydroxylgruppen der Krokonsäure oxydirt waren, also wenn wir beide Körper vergleichen, so:



Der entstandene Körper dürfte daher als Leukonsäurehydrazid bezeichnet werden. Die Thatsache, dass derselbe zwei Moleküle Wasser enthält, dürfte schon ein Blick auf seine Constitution erklären, und in der That hat der Körper als Derivat der Leukonsäure, welche selbst nur als Hydrat existenzfähig ist, wohl einige Berechtigung dazu.

Das Leukonsäurehydrazid zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Gelbfärbung. In Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ist es unlöslich; suspendirt man den Körper in verdünntem Alkohol und fügt eine alkoholische Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin hinzu, so erhält man beim Erwärmen einen braunen Niederschlag, der nicht zu reinigen ist und vermuthlich aus einem Gemisch verschiedener Hydrazide besteht. Durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin erhielt ich ein Oxim, das in Gestalt eines krystallinischen, schön roth gefärbten Niederschlages ausfiel. Zur Darstellung dieses Körpers wurde folgendermassen verfahren:

Oxim des Leukonsäurehydrazid.

Schlemmt man das Leukonsäurehydrazid mit Wasser an und fügt dann vier Gewichtstheile Hydroxylamin in Gestalt einer filtrirten Lösung hinzu und erwärmt dann ganz gelinde

auf dem Wasserbade, so löst sich das Hydrazid zunächst glatt auf, und es fällt dann ein gelbbrauner Niederschlag aus, der aber bei weiterem Erwärmen bald in eine schön rothe Substanz übergeht. Man setzt das Erwärmen dann noch einige Zeit fort und filtrirt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser aus. — Als Oxim löst sich der Körper in verdünnten Alkalien und fällt daraus mit Salzsäure wieder aus. — In viel Alkohol ist er löslich und krystallisirt daraus in feinen braunrothen Nadeln, welche einen grünen Schimmer besitzen.

In Eisessig löst er sich ziemlich leicht mit dunkelrother Farbe. — Führt man die Darstellung dieses Körpers in der Kälte aus, so erhält man ein niedrigeres Oxim in Gestalt schön weisser Krystallblättchen, dessen Reindarstellung aber nicht gelang, da sich beim Beginn des Processes immer schon eine gewisse Menge des rothen Productes gleichzeitig mitbildet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1609 gr. Substanz lieferten 0,2796 gr. Kohlensäure und 0,0550 gr. Wasser,

0,1658 gr. Substanz lieferten bei 751 mm Bar. und 14° C 28,1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}N_2H_8O_4 + H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	47,48	47,39	—	%
H	3,59	3,79	—	„
N	20,14	—	20,01	„

Es zeigte sich also, dass 2 Oximgruppen in die Verbindung eingetreten waren und repräsentirt sich daher der Körper als Leukonsäurehydraziddioxim und besitzt er folgende Constitution:

$$N_2C_6H_6$$

$$O \qquad\qquad O$$

$$+ H_2O$$

$$HON \qquad\qquad NOH$$

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxim mit tief

purpurrother Farbe und fällt durch Zusatz von Wasser als rothes Pulver hieraus wieder aus. Der Versuch, ein Reductionsproduct dieses Körpers zu erhalten, gelang nicht. Trägt man das Oxim in eine Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure ein, so löst es sich darin leicht mit tief dunkler Farbe, fällt aber, auch bei reichlichem Eintragen, nicht aus; die Anwesenheit des Phenylhydrazinrestes scheint hier Grund für die Verschmierung der Substanz zu sein.

Hydrazid des Leukonditoluylenazins.

Lässt man auf das obenerwähnte Leukonsäurehydrazid zwei Moleküle o. Toluylendiamin einwirken, so erhält man einen Körper, der sich als identisch erwies mit dem schon von Nietzki und Benckiser durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das gleichfalls von ihnen dargestellte Leukonditoluylenazin erhaltenen Producte. Zur Darstellung dieses Körpers verfuhr ich einfach so, dass ich zu dem in Wasser suspendirten Leukonsäurehydrazid eine wässrige, filtrirte Lösung von reichlich der doppelten molekularen Menge o. Toluylendiamin-Sulfat gab. Es findet zunächst eine vollständige Lösung statt und die Flüssigkeit färbt sich roth. Nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich ein rothes krystallinisches Pulver aus, das nach einigem Stehenlassen abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Sein Verhalten sowohl, wie sein Aussehen war vollkommen identisch mit dem auf oben beschriebenen Wege von Nietzki und Benckiser erhaltenem Producte. So bildet es mit Salzsäure ein grün gefärbtes Salz und löst sich in concentr. Schwefelsäure mit rother Farbe. Das salzsaure Salz lässt sich leicht erhalten, wenn man zu der Lösung des Azins in Eisessig einige wenige Tropfen Salzsäure hinzufügt; es fällt dann in einem dicken Brei von violetten Nadeln aus, welche bei durchfallendem Licht grün erscheinen.

Leukontoluylenazindioxim.

Während in vorbenannten Körpern als Ausgangsproduct das Hydrazid der Krokonsäure gewählt wurde, bildete bei den

hier zu beschreibenden Körpern das Krokonsäuretoluylenazin unsere Operationsbasis. Dasselbe wurde bereits von Nietzki und Benckiser erhalten und stellte ich mir dasselbe dar durch einfaches Zusammengiessen der wässrigen Lösungen molekularer Mengen krokonsauren Kalis und o. Toluylendiamin-Sulfat. Das in Gestalt dunkelgrüner Krystalle erhaltene Azin der Krokonsäure ward nun zunächst einem Oxydationsversuche unterzogen.

Zu diesem Zwecke trug ich die Substanz in möglichst wenig concentrirte Salpetersäure portionsweise ein und kühlte dabei gut, da beim Lösen eine ziemlich starke Wärmeentwicklung stattfand. Obwohl nun ein Ueberschuss von Salpetersäure durchaus vermieden wurde, gelang es nicht, hier das Oxydationsproduct in fester Form zu erhalten. Weder bei längerem Stehen, noch bei Zusatz von Wasser oder Alkohol fiel der Körper aus. — Ich versuchte daher sogleich die Darstellung eines Oximes, zu welchem Zwecke alsbald die salpetersaure Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und filtrirt wurde. Zu der filtrirten Lösung setzte man dann salzs. Hydroxylamin in reichlichem Ueberschusse zu und erwärmte gelinde auf dem Wasserbade. Es schied sich hierauf bald das Oxim in Gestalt eines schön gelb gefärbten Niederschlages aus. Der erhaltene Körper zeigte ganz ähnliche Eigenschaften, wie das aus dem Leukonsäurehydrazid erhaltene Oxim und lieferte die Analyse des über Schwefelsäure constant getrockneten Productes folgende Zahlen:

0,1714 gr. Substanz gaben 0,3314 gr. Kohlensäure und 0,0626 gr. Wasser,

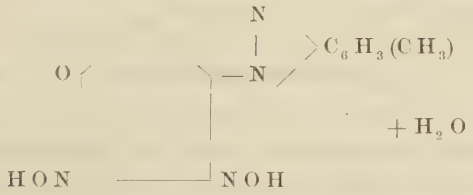
0,1466 gr. Substanz gaben bei 752,2 mm Bar. und 14,5° C 26,1 ccm Stickstoff.

Berechnet auf die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_4$.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	
C	52,62	52,73	—	%
H	3,65	4,05	—	„
N	20,44	—	20,88	„

Es sind also auch hier wieder zwei Oximgruppen in die

Verbindung eingetreten und hat der Körper folgende Constitution:



Das Oxim löst sich in Schwefelsäure mit hellrother Farbe. Bei der Reduction verschmiert es sich. Mit Phenylhydrazin bildet es einen braun gefärbten Niederschlag, sonst zeigt es ganz das Verhalten eines Oximes.

Leukonditoluylenazin.

Auch dieser Körper wurde bereits früher von Nietzki und Benckiser durch Einwirkung von Toluylendiamin auf Leukonsäure erhalten. Hier wurde seine Darstellung versucht aus der salpetersauren Lösung des Leukonmonotoluylenazins. Es wurde hierbei einfach so verfahren, dass zunächst, wie bei der Darstellung des vorbenannten Oximes, die salpetersaure Lösung des Monazins mit Wasser verdünnt und filtrirt und dann einfach ein Molekül o. Toluylendiamin-Sulfat in wässriger Lösung zugegeben wurde. Es fällt sogleich ein braunrother Niederschlag aus, der ausgewaschen und gut bei 100° C getrocknet wurde. Das trockne Product wurde aus Chloroform umkrystallisirt, woraus es in prachtvoll goldgelben Nadeln erhalten wurde. Auch hier wieder erwies sich der erhaltene Körper so vollkommen identisch mit dem schon früher von Nietzki und Benckiser aus der Leukonsäure direct erhaltenen Producte, dass es einer Analyse nicht benöthigte. — Der Körper ist löslich in Eisessig, in Schwefelsäure löst er sich mit orangegelber Farbe. Durch Zinn und Salzsäure entsteht ein violettes Reductionsproduct, das sich in Alkohol mit schöner blauer Farbe löst. Suspendirt man das Azin in einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so löst es sich darin

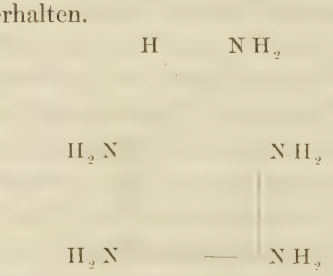
beim Erwärmen und nach einiger Zeit fällt ein rother Niederschlag aus, der sich wiederum als das Hydrazid des Leukonditoluylenazins erwies.

Zusammenstellung.

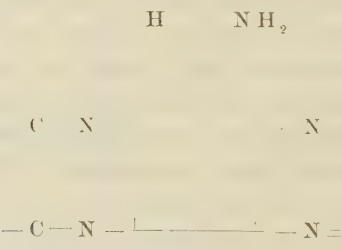
I. Das beim Behandeln von Krokonsäure resp. Leukonsäure mit salzs. Hydroxylamin neben dem Pentoxim entstehende Product ist ein einheitlicher Körper und ist derselbe das Tetroxim der Leukonsäure $C_5 (NOH)_4 O$.

II. Durch Reduction des Pentoxims mittelst Zinnchlorür und Salzsäure wurde ein Pentamin erhalten, das von dem hypothetischen Kohlenwasserstoff $C_5 H_6$ abgeleitet, der nach Analogie mit dem Benzol »Pentol« genannt wurde, den Namen »Pentamido-Pentol« $C_5 H (NH_2)_5$ erhält.

Dasselbe wurde in Gestalt eines vier- und eines dreisäurigen salzsauren Salzes und ferner in Form eines fünfbasischen Sulfats erhalten.



III. Das Pentamidopentol bildet mit dem Pechmann'schen Diacetyl ein Doppelazin von der Formel:



IV. Mit Krokonsäure entsteht aus dem Pentamin ebenfalls ein Doppelazin, das im Molekül also drei aneinander gelagerte Fünfringe enthält.

V. Mit Essigsäureanhydrid bildet das Leukonpentoxim ein Acetylderivat von der Formel: $C_5 (NOC_2H_3O)_4 NOH + H_2O$.

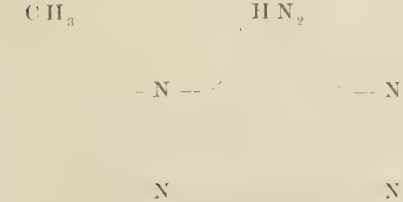
VI. Das Tetroxim der Leukonsäure bildet ein in schönen rothgelben Nadeln krystallisirendes Natronsalz, welches zwei Na enthält und ein Silbersalz mit der Zusammensetzung: $C_5 N_4 O_5 H_2 Ag_2$.

VII. Mittelst Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich das Tetroxim zu einem in schön weissen Blättchen krystallisirenden Petramidopentol reduciren. Dasselbe wurde in Form seines Chlorhydrats und seines Sulfats erhalten.

VIII. Durch Oxydation des Phenylhydrazids der Krokonsäure $C_5 (OH)_2 O_2 N_2 HC_6 H_5$ mittelst verdünnter HNO_3 entsteht das Hydrazid der Leukonsäure $C_5 O_4 (N_2 HC_6 H_5) + 2H_2O$.

IX. Das Hydrazid der Leukonsäure giebt mit Hydroxylamin ein Dioxim von der Formel $C_5 O_2 (NOH)_2 (N_2 HC_6 H_5) + H_2O$.

X. Erhitzt man das Leukonhydrazid mit Toluylendiamin-Sulfat in wässriger Lösung, so bildet sich ein Azin, das von Nietzki und Benckiser schon früher aus der Leukonsäure direct gewonnen wurde und diese Constitution besitzt:



XI. Durch Oxydation des Krokonsäuretoluylenazins mit conc. HNO_3 konnte nur Leukonsäuretoluylenazin in Lösung erhalten werden.

XII. Die salpetersaure Lösung dieses Azines reagirt mit salzs. Hydroxylamin unter Bildung eines schön gelbgefärbten Dioximes folg. Formel: $C_5O(NOH)_2(N_2C_7H_6) + H_2O$.

XIII. Lässt man auf die salpetersaure Lösung des Leukontoluylenazins Toluylendiamin einwirken, so erhält man das Ditolazin der Leukonsäure, einen in prachtvoll goldgelben Nadeln krystallisirenden Körper, der schon früher von Nietzki und Benckiser aus der Leukonsäure direct dargestellt worden ist. Diese Verbindung reagirt nun wieder mit Phenylhydrazin und bildet denselben Körper mit vier geschlossenen Ringen, den Nietzki und Benckiser schon erhalten, und der von mir auch aus dem Hydrazid der Leukonsäure gewonnen wurde. — Es wäre also mithin die Darstellung dieses Hydrazides des Leukonditoluylenazins auf dreierlei Weise bewerkstelligt und dürfte die Constitution dieser Verbindungen dadurch noch um ein Weiteres gefestigt worden sein.

Nachtrag.

Im XXII. Jahrgang der Berl. Berichte[1] führt E. Bamberger in seiner Abhandlung über die Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und Constitution hydrirter Basen als besonders auffallend die starke Mydriasis an, welche das alicyclische β Tetrahydronaphtylamin verursacht. Nach seinen Untersuchungen zeichnen sich alle alicyclischen, d. h. alle im substituirten Kern hydrirten Naphtylamine, welche die NH_2 Gruppe in β Stellung haben, durch eine besondere physiologische Wirkung aus. — Sie besitzen nicht nur, wie eben angeführt, starke mydriatische, sondern auch überhaupt Wirkungen, welche bei der Durchschneidung des Halssympathicus eintreten. Ferner aber verursachen sie auch bei Thieren eine ziemlich beträchtliche Temperatursteigerung, welche auf einen Krampf gewisser Hautgefässe und dadurch verminderter Wärmeabgabe hauptsächlich beruht.

Durch seine Untersuchungen, die er fast über die ganze Gruppe hydrirter Naphtalinbasen ausgedehnt hat, kommt Bamberger zu dem Schluss, dass die eigenthümlichen physiologischen Wirkungen der in der β Stellung befindlichen Atomgruppe: $CHNH_2$ zukommen. — Da nun in dem von mir dargestellten Pentamido-Pentol ebenfalls die characteristische Gruppe $CHNH_2$ vorhanden ist, so war es interessant zu erfahren, ob auch eine einkernige Base dieselben oder ähnliche physiologische Wirkungen zeigen würde. — Ich möchte nun kurz hier einiges über die in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Mellinger in der Baseler Augenklinik gemachten Versuche mittheilen und bemerke, dass uns als Versuchsthiere Kaninchen dienten. — Bei

[1] Heft 6, 767—778.

der Prüfung auf Mydriasis, die zuerst unternommen wurde, diente eine Lösung, die $2^1/_2$ % der Basis enthielt. — Es zeigte sich aber leider, trotz mehrfach wiederholter Versuche, dass das Pentamido-Pentol keinerlei Pupillen erweiternde Wirkung besitzt.

Es zeigten sich gewöhnlich nur am Kaninchenauge nach dem Einträufeln einige Reizerscheinungen und allerdings eine wenn auch vorübergehende Herabsetzung der Sensibilität. Auch bei subcutaner Injection war keine Mydriasis zu verspüren, dagegen trat eine sehr bemerkbare Verengerung der Ohrgefässe ein und als bemerkenswerther eine ziemlich schnell erfolgende Temperaturerhöhung, die nach 10 Minuten 2,5 ° C überschritt, obwohl die injicirte Dosis nur 1,2 Centigramm Base enthielt. — Die temperaturerhöhende Wirkung ist wohl auch hier ähnlich wie bei dem ac. β Tetrahydronaphtylamin constatirt worden ist, durch den Krampf gewisser Hautgefässe verursacht.

Eigenthümlich ist es, dass die genannten Versuche mit dem Pentamido-Pentol, was die Mydriasis anbetrifft, ein vollkommen negatives Resultat lieferten, während doch wieder bei den Versuchen über Temperaturerhöhung etc. eine unverkennbar gleiche Wirkungsweise, wie bei den ac. β Hydronaphtylaminen zu beobachten war.

Vermuthlich besitzen eben nur mehrkernige, die Gruppe $CHNH_2$ enthaltende Basen die Eigenschaft, mydriatische Wirkung auszuüben, dagegen ist es interessant, dass die Temperaturerhöhung bei der einkernigen Verbindung des Pentamins in ganz gleicher Weise erfolgt, wie bei den mehrkernigen hydrirten Naphtylaminen.

Es sei mir an dieser Stelle noch gestattet, Herrn Dr. med. Mellinger für die Liebenswürdigkeit und Bereitwilligkeit, mit welcher er die Ausführung dieser Versuche ermöglichte, meinen verbindlichsten Dank abzustatten.